

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
4 mars 2004 (04.03.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/018367 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C02F 1/28

(74) Mandataires : COLOMBET, Alain etc.; Cabinet
LAVOIX, 2, Place d'Estienne d'Orves, F-75441 PARIS
CEDEX 09 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002550

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 19 août 2003 (19.08.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0210519 23 août 2002 (23.08.2002) FR

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCI-
ENTIFIQUE (C.N.R.S.) [FR/FR]; 3, rue Michel Ange,
F-75016 PARIS (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : BASSET,
Jean-Marie [FR/FR]; 18bis, chemin J-B Gilliard, F-69300
CALUIRE (FR). GODARD, Grégory [FR/FR]; 185 rue
de la laurençonnière, F-42800 GENILAC (FR). CANDY,
Jean-Pierre [FR/FR]; 138 chemin de Crépieux, F-69300
CALUIRE (FR).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: REMOVAL OF METAL IONS FROM AQUEOUS EFFLUENTS

(54) Titre : ELIMINATION DES IONS METALLIQUES DES EFFLUENTS AQUEUX

(57) Abstract: The invention relates to a method of reducing the ionic metal content of aqueous effluents. The inventive method consists in bringing an aqueous effluent loaded with metal ions into contact with at least one hydrogen-covered metal.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de réduction de la teneur en métaux sous forme ionique présents dans les effluents aqueux, consistant à mettre en contact un effluent aqueux chargé en ions métalliques avec au moins un métal recouvert d'hydrogène.



WO 2004/018367 A2

ELIMINATION DES IONS MÉTALLIQUES DES EFFLUENTS AQUEUX.

5 **[0001]** La présente invention concerne un nouveau procédé permettant l'élimination de métaux sous forme ionique, en solution dans l'eau ou tout milieu à aqueux, par chimisorption sur une charge solide comprenant un métal recouvert d'hydrogène.

10 **[0002]** La présence de métaux dans les effluents aqueux des usines chimiques, pétrochimiques, agrochimiques, pharmaceutiques, plastiques, métallurgiques, etc... présente des dangers maintenant connus tant pour l'environnement que pour la santé humaine et animale. Ces rejets métalliques sont en effet souvent nocifs en tant que tels mais aussi lorsqu'ils viennent au contact des réseaux d'alimentation en eau, 15 notamment en eau potable, et des nappes phréatiques.

[0003] Parmi les risques encourus par la présence de métaux à l'état de trace dans les réseaux d'alimentation en eau destinée à la population, on peut citer à titre d'exemple les maladies pouvant résulter de l'ingestion par l'homme de traces de plomb (saturnisme), de cadmium 20 (protéinurie, itaï-itaï au Japon), d'aluminium (Elseihmer), de mercure (maladie de Minamata au Japon), de chrome VI (cancer), etc...

[0004] Au niveau mondial, les législations sont de plus en plus sévères au regard des teneurs en métaux dans les divers effluents aqueux produits par l'industrie et dans les réseaux d'alimentation en eau. 25 Par exemple, la législation européenne est particulièrement sévère et donne des valeurs de plus en plus faibles pour les teneurs en métaux. À titre d'illustration, les teneurs tolérées dans les rejets industriels aqueux sont toutes inférieures au ppm (parties par million en poids). Dans l'eau potable, cette teneur ne doit pas dépasser 50 ppb (parties par milliard en poids) pour le plomb ou le chrome, 5 ppb pour le cadmium et doit même 30 être inférieure à 1 ppb pour le mercure.

[0005] Il est donc important de pouvoir disposer de méthodes permettant de réduire la teneur de ces métaux dans les effluents aqueux, dans les eaux résiduaires et d'une façon générale dans l'eau, au moins au niveau des normes définies par les réglementations en vigueur ou à venir.

5 **[0006]** Certaines divulgations, comme par exemple les demandes de brevet EP 0 515 686, WO 01/62670, DE 43 20 003 et DE 197 45 664, présentent des procédés de purification d'effluents aqueux (notamment diminution de la concentration d'arsenic présents dans l'eau) mettant en œuvre du fer à l'état oxydé.

10 **[0007]** D'autres procédés actuels d'élimination des métaux des effluents aqueux font par exemple appel à la précipitation sous forme d'hydroxydes ou de sulfures ou à la co-précipitation avec l'aluminium, le fer ou d'autres sels. Un des inconvénients majeur de ces différents procédés est le traitement des boues résiduelles qu'ils engendrent.

15 **[0008]** De plus, ces procédés font appel à des méthodes de physisorption ou d'échange ioniques et ne sont par conséquent relatives qu'à un type d'ion. En outre toutes ces méthodes sont réversibles, ce qui implique que des très faibles teneurs en métaux dans les effluents traités sont difficilement atteignables.

20 **[0009]** Les procédés utilisant la technique de cémentation (assimilable à une réaction d'oxydo-réduction entre le métal sous forme ionique à éliminer et un métal zéro-valent) ne sont pas acceptables : les effluents aqueux traités contiennent des concentrations non négligeables en produits issus de la cémentation.

25 **[0010]** Il existe donc une demande pour une méthode efficace de réduction de la teneur en contaminants métalliques présents dans les effluents aqueux de toutes natures, la dite réduction permettant d'atteindre des teneurs voisines voire inférieures à celles définies par les diverses réglementations en vigueur.

30 **[0011]** Un autre but de la présente invention consiste à fournir une méthode efficace, relativement peu onéreuse et de mise en

œuvre aisée, pour réduire la teneur en contaminants métalliques présents dans les effluents aqueux de toutes natures.

[0012] Un autre but de la présente invention consiste à fournir une méthode pour réduire la teneur en contaminants métalliques
5 présents dans les effluents aqueux de toutes natures, sans engendrer de rejets importants et difficiles à traiter, et sans rejeter dans l'effluent traité des métaux, éléments ou particules générés lors du procédé de traitement.

[0013] Il a maintenant été découvert que les buts
10 précédemment définis peuvent être atteints en totalité ou en partie, grâce au procédé de l'invention dont la description suit. Le procédé selon la présente invention permet en particulier de s'affranchir d'équipement électrique, souvent coûteux, et des problèmes de traitements de boues, souvent coûteux et difficiles à mettre en œuvre.

[0014] Ainsi, la présente invention a pour objet un procédé
15 permettant l'élimination, ou tout au moins la réduction à des niveaux très bas, des métaux présents sous forme ionique dans les milieux aqueux.

[0015] Plus précisément, la présente invention concerne un
procédé de réduction de la teneur en métaux sous forme ionique présents
20 dans les effluents aqueux, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de :

- a) mise en contact du dit effluent aqueux, comprenant au moins un métal M_i sous forme ionique, avec au moins un métal M_h ; et
- b) récupération du dit effluent aqueux.

[0016] Le procédé revendiqué fait appel à la chimisorption
25 des ions métalliques, en solution dans le milieu aqueux pollué, par un métal M_h , le dit métal M_h étant recouvert d'hydrogène avant et/ou pendant la mise en contact avec le ou les ions métalliques M_i .

[0017] Par "métal recouvert d'hydrogène", on entend un
30 métal recouvert partiellement ou totalement par au moins une couche d'hydrogène. Il est en effet connu que les métaux possèdent une aptitude

plus ou moins grande à adsorber de l'hydrogène à leur surface. Le métal M_h recouvert d'hydrogène utilisé dans la présente invention est un métal ayant subi un traitement de sorte que de l'hydrogène soit adsorbé, en totalité ou partiellement, sur le dit métal.

5 **[0018]** Un tel métal recouvert d'hydrogène (dénommé plus simplement M_h dans la suite de la présente description, sauf indication contraire) peut être obtenu selon de nombreuses méthodes connues en soi. Une méthode couramment utilisée consiste à faire passer un flux d'hydrogène gazeux sur la surface d'un métal. D'autres méthodes font
10 appel à des traitements du métal par des sources d'hydrogène, comme par exemple l'hydrazine et ses dérivés, le borohydrure de sodium ou de potassium, l'urée et ses dérivés, etc...

[0019] Une autre méthode encore, connue sous le nom de méthode de Raney, consiste, à partir d'une poudre d'alliage du métal avec
15 de l'aluminium, à extraire l'aluminium par une base forte en solution dans l'eau, puis, après lavage à chaud, à filtrer et conserver la poudre obtenue en milieu aqueux légèrement basique, sous atmosphère neutre. À titre d'exemple, le nickel préparé selon cette méthode (nickel de Raney) est commercial, et peut être utilisé directement dans le procédé de la présente
20 invention.

[0020] Toutes ces méthodes et d'autres encore sont parfaitement connues de l'homme du métier ou sont facilement accessibles dans la littérature brevet, les publications scientifiques, les résumés des "Chemical Abstracts", ou encore par l'internet.

25 **[0021]** Le métal M_h utile pour le procédé de la présente invention est donc un métal traité par l'hydrogène ou encore susceptible de fixer des atomes d'hydrogène. Le métal M_h peut ainsi comprendre un ou plusieurs métaux choisis parmi les métaux de transition, en particulier parmi les éléments des colonnes Ib, IIb, IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb et VIII de la
30 classification périodique des éléments. De préférence ce métal est choisi parmi les éléments des colonnes Ib, VIIb et VIII de la classification

périodique des éléments, de préférence encore parmi les éléments de la colonne VIII de la dite classification périodique, c'est-à-dire parmi le fer, le ruthénium, l'osmium, le cobalt, le rhodium, l'iridium, le nickel, le palladium et le platine. De manière tout à fait avantageuse, le métal est choisi parmi
5 le nickel, le cobalt, le palladium, l'iridium, le ruthénium, le rhodium et le platine. Des résultats tout à fait satisfaisants ont été obtenus lorsque le métal M_h comprend du nickel.

[0022] Le métal M_h utilisable pour chimisorber les ions du ou des métaux M_i présents dans les effluents aqueux peut être utilisé seul ou
10 en association avec d'autres métaux ou encore sous forme d'alliages avec d'autres métaux de la classification périodique des éléments. On peut notamment utiliser des alliages cobalt/nickel, palladium/nickel, nickel/étain, et autres.

[0023] Le métal M_h engagé dans le procédé de la présente
15 invention peut être utilisé seul, en solution colloïdale ou encore déposé sur un support solide. Il convient en effet de pouvoir séparer aisément, après traitement, l'effluent aqueux d'une part et d'autre part le métal M_h comprenant les contaminants M_i chimisorbés. Une telle séparation peut être réalisée aisément selon des techniques connues en soi, telles que
20 filtration, décantation, centrifugation, effet magnétique pour les métaux ferromagnétiques, etc...

[0024] Lorsque le métal M_h est déposé sur un support solide, ce dernier est de préférence, mais de manière non limitative, un support divisé, préparé à partir d'un ou plusieurs éléments des colonnes II, III ou
25 IV de la classification périodique des éléments, tels que carbone, aluminium, silicium, titane, sous forme d'oxydes ou non, seuls ou en combinaison. Ainsi, le support solide sur lequel est déposé le (ou les) métal (métaux) M_h est par exemple choisi parmi le charbon actif, l'alumine, la silice, le dioxyde de titane, les zéolites, les tamis moléculaires et leurs
30 mélanges. En règle générale, les supports des métaux M_h utilisables dans le cadre de la présente invention sont connus et couramment utilisés,

notamment en tant que supports de catalyseurs des réactions de catalyse hétérogène en chimie organique et inorganique.

[0025] Le métal M_h (recouvert d'hydrogène ou non) peut être déposé avant ou après adsorption d'hydrogène, ou encore la phase
5 d'adsorption d'hydrogène peut être réalisée de manière concomitante avec la phase de dépôt du métal sur le support. Le dépôt du métal M_h (recouvert d'hydrogène ou non) peut être réalisé par toute technique connue de l'homme du métier et en particulier par imprégnation ou échange à partir de ses sels minéraux ou de complexes moléculaires. Les
10 sels déposés sont décomposés par traitement sous flux de gaz réducteur, oxydant ou neutre, à température adaptée, avantageusement comprise entre 0°C et 1000°C, de préférence entre 20°C et 800°C, selon la nature du métal et la nature du gaz employé.

[0026] Selon une variante préférée de l'invention, le métal,
15 supporté ou non, est recouvert d'hydrogène puis mis en contact avec l'effluent aqueux contenant le ou les métaux sous forme ionique, et dont on cherche à réduire la teneur. L'utilisation du métal recouvert d'hydrogène est préférable pour une meilleure action du procédé. La présence d'hydrogène recouvrant partiellement ou totalement le métal
20 n'est cependant pas indispensable, la charge à traiter pouvant éventuellement contenir une ou plusieurs sources d'hydrogène, comme de l'hydrazine ou ses dérivés, du borohydrure de sodium, de potassium, etc... voire d'autres sources d'hydrogène comme définies plus haut.

[0027] Selon une alternative, le métal peut être recouvert
25 d'hydrogène *in situ*, c'est-à-dire pendant l'opération même de chimisorption, en apportant par exemple une source d'hydrogène externe, notamment par passage d'un courant d'hydrogène sur le métal supporté, à une pression d'hydrogène comprise par exemple entre 0,5 et 100 bars (50 à 10000 kPa). L'avantage d'une telle adsorption d'hydrogène *in situ*
30 est qu'il n'est pas nécessaire de procéder au remplacement du métal, lorsque la totalité de l'hydrogène adsorbé sur le métal a été consommé. Il

a également été observé pour certains métaux, comme le nickel par exemple, que l'hydrogène adsorbé provient des molécules d'eau elles-mêmes contenues dans l'effluent aqueux à traiter. Il s'ensuit que le métal peut s'auto-régénérer pendant l'opération de traitement de l'effluent aqueux.

5 **[0028]** En outre, dans le cas où le métal M_i est un métal qui, à l'état zéro-valent, peut adsorber de l'hydrogène (notamment un métal choisi parmi les métaux de transition, en particulier parmi les éléments des colonnes Ib, IIb, IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb et VIII de la classification

10 périodique des éléments), ce métal M_i ayant été chimisorbé devient lui-même le métal M_h . Il ne reste plus alors qu'à renouveler l'opération d'adsorption de l'hydrogène sur ce métal, de façon à pérenniser la réaction, sans qu'il soit nécessaire de procéder au remplacement du catalyseur M_h .

15 **[0029]** Il convient de noter également que lorsque le métal M_i est un métal susceptible d'adsorber l'hydrogène (*vide* paragraphe [0028] *supra*), et que ledit métal peut adsorber de lui-même l'hydrogène provenant de l'eau de l'effluent aqueux (*vide* paragraphe [0027] *supra*), le procédé selon la présente invention peut alors être mis en œuvre sans

20 qu'il soit nécessaire ni de régénérer le matériau catalytique, ni de procéder à son remplacement. Dans de tels cas, le procédé peut être opéré en continu pendant de très longues périodes de temps, pratiquement sans opération de maintenance particulière relative au matériau catalytique.

[0030] Ainsi, le procédé selon la présente invention consiste

25 à mettre en contact un effluent aqueux comprenant un ou plusieurs métaux M_i sous forme ionique, sur un métal M_h recouvert totalement ou partiellement d'hydrogène. Sans entrer dans des considérations mécanistiques détaillées, les ions métalliques M_i , au contact de l'hydrogène porté par le métal M_h , sont chimisorbés sur ou au voisinage

30 du métal M_h .

[0031] Par chimisorption, et c'est ce qui caractérise la présente invention, on entend la création d'une liaison chimique particulière directe ou indirecte, entre le métal à éliminer et le métal (ou au voisinage du métal) supporté. Il ne s'agit pas d'une physisorption qui est
5 un phénomène le plus souvent équilibré et qui ne permet pas d'atteindre les très bas niveaux de métaux dans l'eau qui constituent le résultat spectaculaire de la présente invention.

[0032] Par liaison chimique particulière directe ou indirecte on entend la formation d'une liaison métal-métal (liaison directe) ou d'une
10 liaison métal-atome(s)-métal (liaison indirecte), le ou les atomes présent(s) dans cette liaison indirecte étant par exemple un ou des atome(s) d'oxygène, de soufre, ou autres, associés au le métal M_i dissous dans l'effluent aqueux.

[0033] Dans le procédé selon l'invention, les ions métalliques
15 M_i présents dans l'effluent aqueux sont par conséquent fixés sur le métal M_h (ou son support) par une liaison chimique forte, et sont ainsi éliminés de l'effluent aqueux. Le procédé de la présente invention est par conséquent particulièrement efficace, de mise en œuvre aisée et d'un coût particulièrement avantageux en comparaison avec les autres méthodes de
20 dépollution connues à ce jour.

[0034] Le procédé de la présente invention (processus de chimisorption) peut en outre être amélioré lorsque le support du métal M_h , et/ou le métal M_h lui-même, possède(nt) une grande surface spécifique. Ceci permet une première adsorption des grosses quantités d'ions
25 métalliques présentes dans l'effluent aqueux, avant d'affiner le processus par chimisorption sur le métal M_h .

[0035] Le procédé peut être conduit à diverses températures, généralement comprises cependant entre environ 0°C et environ 200°C. Le procédé selon l'invention est notamment efficace à température
30 ambiante ou à des températures proches de la température ambiante, ce qui représente un avantage économique et environnemental certain pour

le traitement d'effluents industriels et de l'eau en général. Ainsi des températures comprises entre environ 0°C et environ 80°C sont tout à fait adaptées au procédé de l'invention, bien que des températures inférieures ou supérieures soient envisageables, auxquels cas il peut s'avérer
5 nécessaire de travailler sous pression, sans que cela nuise au procédé revendiqué.

[0036] De même, il n'y a pas de limitation théorique à la valeur de pH de l'effluent aqueux à traiter, pour autant que les dits ions métalliques M_i sont solubles dans le milieu aqueux. Le procédé de la
10 présente invention permet le traitement d'effluents aqueux neutres, acides et basiques, voire très acides ou très basiques. Il conviendra de veiller cependant à ce que l'acidité ou la basicité de l'effluent aqueux ne vienne attaquer chimiquement le métal M_h . Ainsi le procédé de l'invention pourra être mis en œuvre, sans difficultés majeures, avec des effluents aqueux
15 dont la valeur de pH est comprise entre environ 1 et environ 14.

[0037] Le procédé de la présente invention permet de manière tout à fait inattendue de traiter efficacement et aisément des effluents aqueux comprenant un ou plusieurs métaux M_i sous forme ionique. Les métaux M_i sous forme ionique dont la teneur peut être réduite
20 drastiquement par le procédé selon la présente invention sont les diverses formes ioniques de l'ensemble des métaux et métalloïdes de la classification périodique des éléments.

[0038] Ainsi les métaux M_i qui peuvent être chimisorbés par le procédé de l'invention sont les formes ioniques des éléments ou des
25 combinaisons des éléments choisis parmi le scandium, l'yttrium, le lanthane, l'actinium, le titane, le zirconium, le hafnium, le vanadium, le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène, le tungstène, le manganèse, le technétium, le rhénium, le fer, le ruthénium, l'osmium, le cobalt, le rhodium, l'iridium, le nickel, le palladium, le platine, le cuivre, l'argent, l'or,
30 le zinc, le cadmium, le mercure, l'aluminium, le gallium, l'indium, le thallium, le silicium, le germanium, l'étain, le plomb, l'arsenic, l'antimoine,

le bismuth, le sélénium, le tellure, le polonium, l'iode, l'astate, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le prométhium, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium, le lutétium, le thorium, le protactinium, l'uranium, le neptunium,
5 le plutonium, l'américium, le curium, le berkélium, le californium, l'einsteinium, le fermium, le mendélévium, le nobélium et le lawrencium.

[0039] Parmi les métaux listés dans le paragraphe précédent, on peut citer notamment le scandium, l'yttrium, le lanthane, l'actinium, le titane, le zirconium, le hafnium, le vanadium, le niobium, le tantale, le
10 molybdène, le tungstène, le technétium, le rhénium, le ruthénium, l'osmium, le rhodium, l'iridium, le nickel, le palladium, le platine, l'or, le mercure, le gallium, l'indium, le thallium, le silicium, le germanium, l'étain, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le sélénium, le tellure, le polonium, l'iode, l'astate, le praséodyme, le néodyme, le prométhium, le samarium,
15 l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium, le lutétium, le thorium, le protactinium, l'uranium, le neptunium, le plutonium, l'américium, le curium, le berkélium, le californium, l'einsteinium, le fermium, le mendélévium, le nobélium et le lawrencium.

[0040] Le procédé de l'invention est particulièrement adapté pour le traitement d'effluents aqueux comprenant, sous forme ionique, un ou plusieurs des éléments choisis parmi le scandium, l'yttrium, le lanthane, l'actinium, le titane, le zirconium, le hafnium, le vanadium, le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène, le tungstène, le manganèse, le
25 technétium, le rhénium, le fer, le ruthénium, l'osmium, le cobalt, le rhodium, l'iridium, le nickel, le palladium, le platine, le cuivre, l'argent, l'or, le zinc, le cadmium, le mercure, l'aluminium, le gallium, l'indium, le thallium, le silicium, le germanium, l'étain, le plomb, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le sélénium, le tellure, le polonium, l'iode, l'astate, le cérium, le
30 l'euporium, l'uranium, le neptunium et le plutonium.

[0041] Plus particulièrement, les métaux présents dans les effluents aqueux sous forme ionique dont la teneur peut être réduite drastiquement par le procédé selon la présente invention sont les ions des éléments ou des combinaisons des éléments choisis parmi le titane, le vanadium, le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le platine, le cuivre, l'argent, l'or, le zinc, le cadmium, le mercure, l'aluminium, le plomb, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le sélénium, le polonium, le cérium, l'uranium, le neptunium, et le plutonium ; notamment choisi parmi le titane, le vanadium, le nickel, le platine, l'or, le mercure, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le sélénium, le polonium, l'uranium, le neptunium, et le plutonium.

[0042] Le procédé de la présente invention est tout particulièrement avantageusement utilisé pour l'élimination, ou tout au moins la réduction de la teneur dans les effluents aqueux, des ions des métaux ou des combinaisons des métaux choisis parmi l'étain, le chrome, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, le cadmium, le mercure, le plomb, l'arsenic, l'antimoine, le sélénium, le polonium, l'uranium, le neptunium, et le plutonium.

[0043] Il doit être entendu dans la présente invention que le procédé revendiqué est également efficace pour l'ensemble des isotopes des métaux présents sous forme d'ions dans les effluents aqueux. En particulier, le procédé selon la présente invention peut avantageusement être utilisé pour la réduction de la teneur, voir l'élimination d'ions radioactifs, comme par exemple les ions à base de cobalt, d'uranium, de neptunium et de plutonium radioactifs.

[0044] Les métaux M_i sous forme ionique contenus dans les effluents aqueux, et tels qu'ils viennent d'être définis, peuvent être présents à l'état de cations, c'est-à-dire chargés de une ou plusieurs charges positives (toutes valences possibles selon l'environnement électronique du métal considéré) ou bien encore de une ou plusieurs charges négatives (toutes valences possibles selon l'environnement

électronique du métal considéré). On peut citer à titre d'exemple et de manière non limitative les ions Cd^{2+} , les ions Ni^{2+} , les ions Co^{2+} et les ions Fe^{3+} .

5 **[0045]** Les métaux M_i peuvent également être présents dans l'effluent aqueux sous forme ionique, cationique ou anionique, et combinés à d'autres éléments comme par exemple l'oxygène, le soufre, et autres. Des exemples de tels ions de métaux combinés avec l'oxygène sont entre autres les ions UO_2^{2+} , les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, et les ions AsO_4^{3-} .

10 **[0046]** Les effluents aqueux dont on souhaite réduire la teneur en ions métalliques M_i peuvent bien entendu contenir un ou plusieurs ions contaminants tels que définis précédemment. Le procédé selon la présente invention permet le traitement d'effluents aqueux chargés en chrome et vanadium, en uranium et plutonium, mais aussi en fer, cobalt et nickel, par exemple.

15 **[0047]** Il n'existe pas de contrainte théorique en général dans le choix du métal M_h à utiliser en fonction du métal M_i à éliminer. On pourra par exemple avantageusement utiliser le nickel pour traiter des effluents aqueux chargés en nickel et/ou en cobalt, ou du palladium recouvert d'hydrogène pour le traitement d'effluents chargés en fer et/ou
20 cuivre. Ces exemples sont donnés sans limitation aucune et n'ont pour but que de démontrer l'universalité du procédé de l'invention.

25 **[0048]** Un avantage tout à fait particulier à la présente invention réside dans le fait que le procédé, et en particulier le métal M_h , est insensible à la présence des sels présents dans les effluents aqueux dont on souhaite diminuer la concentration en ions M_i . En effet, il a pu être observé que les ions des métaux alcalins et alcalino-terreux, et notamment les ions Li^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} souvent présents sous la
30 forme de contre-ions des ions métalliques M_i , ne sont pas chimisorbés, et ainsi ne viennent pas perturber, voire empoisonner le matériau catalytique M_h .

[0049] Ceci représente un avantage particulièrement intéressant par rapport aux procédés dits ioniques de l'art antérieur, où la présence d'ions alcalins ou alcalino-terreux a très souvent des influences dramatiques sur les rendements d'élimination d'ions métalliques M_i .

5 [0050] La cinétique de réduction de la teneur en ions dans les effluents aqueux dépend de nombreux facteurs, et notamment de la nature de l'effluent aqueux à traiter, de la concentration initiale en métaux, de la concentration finale souhaitée, mais aussi de la nature et de la quantité du métal M_h mis en œuvre. La cinétique dépendra également de
10 l'agitation du milieu et/ou encore de la surface spécifique du solide comprenant le métal M_h . La création de la liaison entre le métal M_i et le métal M_h est très rapide, voire immédiate dès la mise en contact ; la cinétique globale du traitement de l'effluent aqueux dépend par conséquent de la probabilité des contacts entre les ions métalliques M_i et
15 le métal M_h .

[0051] Le procédé de la présente invention permet notamment de traiter des effluents aqueux dont la concentration en ions métalliques contaminants M_i est de l'ordre de 10000 ppm voire au-delà. Bien entendu, le procédé de l'invention permet de traiter des effluents dont
20 la concentration en contaminants M_i est bien inférieure, jusqu'à quelques ppm ou moins.

[0052] Après traitement selon le procédé de l'invention, la concentration en ions métalliques M_i dans l'effluent aqueux peut atteindre des valeurs de l'ordre du ppb à quelques centaines de ppb, selon la
25 quantité de métal M_h employé, la durée de contact, etc. Bien entendu, le procédé de l'invention peut être mis en œuvre dans des conditions telles que la concentration finale en ions métalliques M_i dans l'effluent aqueux après traitement soit fixée aux alentours du ppm voir à quelques ppm, quelques dizaines, centaines voire milliers de ppm, en fonction du degré
30 de pureté recherché ou imposé.

[0053] L'effluent aqueux contenant les ions métalliques M_i , dont on veut réduire le teneur, voire éliminer la présence, peut être de tout type, pour autant qu'il permette une solubilisation totale des dits ions métalliques M_i . Ainsi l'effluent aqueux peut être l'eau, par exemple l'eau des nappes phréatiques, de ruissellement, des réseaux de distribution d'eau, des eaux industrielles, des eaux usées, mais aussi tous types de boues et rejets industriels. Le milieu aqueux peut ainsi être homogène ou hétérogène, comporter des particules en suspension, etc. Dans ce dernier cas, il peut être avantageux de procéder à un filtrage de l'effluent aqueux avant la mise en œuvre du procédé selon l'invention, bien que cela ne soit nécessaire en aucune façon.

[0054] Selon la nature de l'effluent aqueux à traiter et la teneur en ions métalliques M_i , le procédé de la présente invention peut être mis en œuvre plusieurs fois de manière consécutive. L'effluent aqueux traité par le procédé de l'invention peut à nouveau être engagé pour une plusieurs fois dans le procédé de l'invention, aux fins notamment d'obtenir une concentration finale en ions métalliques M_i la plus réduite possible, voire l'élimination complète du contaminant.

[0055] Le procédé de l'invention peut également être mis en œuvre au moins une fois avant ou après d'autres traitements visant à réduire ou éliminer les contaminants dans les effluents aqueux. Il est par exemple possible d'envisager de réduire de très fortes concentrations en contaminants par des techniques connues (comme la précipitation, modification du pH), puis de mettre en œuvre le procédé de l'invention comme technique d'affinage ou de finissage pour atteindre des concentrations très faibles en contaminants, voire l'élimination des contaminants. Alternativement, ou conjointement, le procédé de l'invention peut être utilisé pour réduire grossièrement la concentration en ions métalliques M_i , puis une autre technique de finition peut être mise en œuvre pour atteindre les concentrations très basses souhaitées. L'ensemble de ces combinaisons comprenant au moins un traitement

avec le procédé revendiqué est compris dans le champ de la présente invention.

[0056] Comme indiqué plus haut, le métal M_h mis en œuvre dans le procédé de l'invention peut être utilisé tel quel ou bien déposé sur un support. De manière avantageuse, le métal M_h , supporté ou non peut être inclus dans un réceptacle, dispersé dans une matrice, etc., afin d'en faciliter la manutention et l'emploi. Le réceptacle ou la matrice (ou autre) peuvent être à base de métal et/ou de matières inorganiques et/ou organiques (polymères par exemple) de formes et de porosité variables. Le métal M_h , supporté ou non, éventuellement dans un réceptacle et/ou dispersé dans une matrice, peut ainsi être proposé commercialement sous la forme d'un kit de dépollution d'effluents aqueux. Un tel kit de dépollution fait également partie de la présente invention.

[0057] Les kits de dépollution sont par exemple des blocs solides de toutes formes et de toutes tailles comprenant un ou plusieurs métaux M_h destinés à être déposés dans des cuves ou des canalisations d'effluents aqueux à dépolluer, ou encore sous forme de filtres de tailles et d'épaisseurs variables, prêts à l'emploi, pouvant être installés à l'entrée, ou à la sortie, ou encore à l'intérieur, de canalisations, de vannes, de robinets, ou encore directement dans les orifices, ouvertures ou goulots des récipients contenant les effluents aqueux à traiter.

[0058] Comme indiqué précédemment, au cours du traitement de l'effluent aqueux par le procédé de la présente invention, les ions métalliques M_i sont fixés sur ou au voisinage du métal M_h , par une liaison chimique, sous forme métallique non ionique. Il est ainsi possible, par des moyens mécaniques et/ou physiques et/ou chimiques connus en soi, de séparer le ou les métaux qui sont venus se fixer sur le métal M_h . Cette technique peut s'avérer tout à fait avantageuse, notamment du point de vue économique, lorsque les contaminants des effluents aqueux sont des métaux chers ou précieux. Il est ainsi possible de récupérer, sous forme métallique, par exemple du platine, de l'or, de l'argent, du cadmium

qui se trouvaient sous forme ionique dans les effluents aqueux avant le traitement par le procédé de la présente invention.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée en aucune façon.

Exemple 1 : Réduction de la teneur en arsenic d'une solution aqueuse

Une solution aqueuse (60 g) d'arsenic sous forme ionique préparée à partir d'un oxyde d'arsenic (As_2O_3), correspondant à 340 ppm en poids d'arsenic par poids de solution, est mise en contact avec une quantité de nickel de Raney (commercialisé par la société ACROS) correspondant à 0,02 g de nickel par gramme de solution.

Après 3 heures d'agitation, le solide est éliminé de la solution par filtration.

La concentration finale en arsenic contenue dans la solution est mesurée par analyse ICP ("Inductively Coupled Plasma"), c'est-à-dire par spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif. L'analyse ICP, dont le seuil de détection de l'arsenic est de 5 ppm (en poids d'arsenic par poids de solution), ne révèle plus d'arsenic dans la solution.

Exemple 2 : Test dynamique de la réduction de la teneur en cadmium d'une solution aqueuse

Dans une colonne de 1 cm de diamètre est insérée une pastille de nickel de Raney (ACROS) de 1 cm d'épaisseur. Sous flux d'argon, on force le passage, au travers de cette pastille, de 250 mL d'une solution de chlorure de cadmium (CdCl_2) titrant 1 ppm de cadmium en poids. Le débit en sortie de colonne est fixé à 10 mL/minute.

La teneur, mesurée par ICP, en ions cadmium dans la solution en sortie de colonne est inférieure à 30 ppb.

Exemple 3 : Réduction de la teneur en chrome d'une solution aqueuse

Une solution de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (16 mL à 0,075 M, soit 125 mg de chrome dans 16 mL d'eau) est additionnée à 50 mL d'eau contenant une suspension de 1,0 g de nickel sur support alumine (58,9% en poids), le nickel étant réduit et recouvert d'hydrogène (soit 590 mg de nickel).

Après 20 heures de réaction sous atmosphère d'hydrogène, la teneur en chrome en solution est de 0,1 ppm.

Exemple 4 : Réduction de la teneur en nickel d'une solution aqueuse

Une solution de NiCl_2 (20 mL à 0,3 M, soit 360 mg de Ni dans 20 mL d'eau) est additionnée à 50 mL d'eau contenant une suspension de 0,1 g de nickel sur support alumine (58,9% en poids), le nickel étant réduit et recouvert d'hydrogène (soit 59 mg de nickel).

Après 20 heures de réaction sous atmosphère d'hydrogène, la teneur en Ni en solution est de 0,3 ppm. Les ions Ni^{2+} sont réduits et se déposent sur la surface de l'absorbant (Ni-H), pour former une nouvelle couche d'adsorbent (Ni-H). La réaction s'autocatalyse.

Cet exemple montre que lorsque le métal M_i (le nickel sous forme d'ions Ni^{2+} dans cet exemple) est un métal susceptible d'adsorber de l'hydrogène (métal susceptible de jouer le rôle du métal M_h), la réaction d'élimination des ions régénère automatiquement le catalyseur, et peut alors être poursuivie en continu, sans qu'il soit nécessaire de procéder à la régénération du catalyseur, voire à son remplacement.

REVENDICATIONS

1. Procédé de réduction de la teneur en métaux sous forme ionique présents dans les effluents aqueux, caractérisé en ce qu'il
5 comprend les étapes de :

- a) mise en contact du dit effluent aqueux, comprenant au moins un métal M_i sous forme ionique, avec au moins un métal M_h recouvert d'hydrogène, totalement ou partiellement, avant et/ou pendant la mise en contact avec le ou les ions métalliques M_i ; et
10 b) récupération du dit effluent aqueux.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal M_h comprend un ou plusieurs métaux choisis parmi les éléments des colonnes Ib, IIb, IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb et VIII de la classification
15 périodique des éléments.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal M_h comprend un ou plusieurs métaux choisis parmi les éléments des colonnes Ib, VIIb et VIII de la
20 classification périodique des éléments.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal M_h comprend un ou plusieurs métaux choisis parmi le fer, le ruthénium, l'osmium, le cobalt, le rhodium,
25 l'iridium, le nickel, le palladium et le platine.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal M_h comprend un ou plusieurs métaux choisis parmi le nickel, le cobalt, le palladium, l'iridium, le
30 ruthénium, le rhodium et le platine.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal M_h comprend du nickel.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications
5 précédentes, caractérisé en ce que le métal M_h est recouvert d'hydrogène, totalement ou partiellement, avant la mise en contact avec les ions métalliques M_i présents dans l'effluent aqueux.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en
10 ce que le métal M_h est recouvert d'hydrogène, totalement ou partiellement, pendant la mise en contact avec les ions métalliques M_i présents dans l'effluent aqueux.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications
15 précédentes, caractérisé en ce que les ions métalliques M_i sont les formes ioniques des éléments ou des combinaisons des éléments choisis parmi le scandium, l'yttrium, le lanthane, l'actinium, le titane, le zirconium, le hafnium, le vanadium, le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène, le tungstène, le manganèse, le technétium, le rhénium, le fer, le ruthénium,
20 l'osmium, le cobalt, le rhodium, l'iridium, le nickel, le palladium, le platine, le cuivre, l'argent, l'or, le zinc, le cadmium, le mercure, l'aluminium, le gallium, l'indium, le thallium, le silicium, le germanium, l'étain, le plomb, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le sélénium, le tellure, le polonium, l'iode, l'astate, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le prométhium, le
25 samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium, le lutétium, le thorium, le protactinium, l'uranium, le neptunium, le plutonium, l'américium, le curium, le berkélium, le californium, l'einsteinium, le fermium, le mendléviévium, le nobélium et le lawrencium, seuls ou en mélange.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les ions métalliques M_i sont les formes ioniques des éléments ou des combinaisons des éléments choisis parmi le scandium, l'yttrium, le lanthane, l'actinium, le titane, le zirconium, le hafnium, le vanadium, le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène, le tungstène, le manganèse, le technétium, le rhénium, le fer, le ruthénium, l'osmium, le cobalt, le rhodium, l'iridium, le nickel, le palladium, le platine, le cuivre, l'argent, l'or, le zinc, le cadmium, le mercure, l'aluminium, le gallium, l'indium, le thallium, le silicium, le germanium, l'étain, le plomb, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le sélénium, le tellure, le polonium, l'iode, l'astate, le cérium, le l'europium, l'uranium, le neptunium et le plutonium, seuls ou en mélange.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les ions métalliques M_i sont les formes ioniques des éléments ou des combinaisons des éléments choisis parmi le titane, le vanadium, le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le platine, le cuivre, l'argent, l'or, le zinc, le cadmium, le mercure, l'aluminium, le plomb, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le sélénium, le polonium, le cérium, l'uranium, le neptunium, et le plutonium, seuls ou en mélange.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les ions métalliques M_i sont les formes ioniques des éléments ou des combinaisons des éléments choisis parmi l'étain, le chrome, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, le cadmium, le mercure, le plomb, l'arsenic, l'antimoine, le sélénium, le polonium, l'uranium, le neptunium, et le plutonium, seuls ou en mélange.

13. Procédé selon l'une quelconque de revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal M_h est déposé sur un support.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est réalisé à des températures comprises entre environ 0°C et 200°C, plus particulièrement entre environ
5 0°C et environ 80°C.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre avec des effluents aqueux dont la valeur de pH est comprise entre environ 1 et environ 14.

10

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'effluent aqueux à traiter est l'eau des nappes phréatiques, de ruissellement, des réseaux de distribution d'eau, ou encore les eaux industrielles, les eaux usées, les boues et les rejets
15 industriels.

17. Kit de dépollution comprenant au moins un métal M_h , destiné à être mis en œuvre dans le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.

20